

10/502093

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

DT12 R PCT/PTO 22 JUL 2004

In re the Application of

Inventors: Keiji OTAKI, et al.

Application No.: New PCT National Stage Application

Filed: July 22, 2004

For: GLASS COMPOSITION TO BE USED FOR MANUFACTURING INORGANIC FIBER,  
METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND MOLDED PRODUCT OF INORGANIC  
FIBER

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application  
filed in the following foreign country is hereby requested for the above-  
identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby  
claimed:

Japanese Appln. No. 2002-013982, filed January 23, 2002.

It is requested that the file of this application be marked to indicate  
that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and  
Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter  
Registration No. 28,732

Date: July 22, 2004

JEL/ejw  
Attorney Docket No. L7961.04101  
STEVENS DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.  
1615 L STREET, NW, Suite 850  
P.O. Box 34387  
WASHINGTON, DC 20043-4387  
Telephone: (202) 785-0100  
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

22.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-013982

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-013982 ]

出 願 人

Applicant(s):

パラマウント硝子工業株式会社

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

PRIORITY

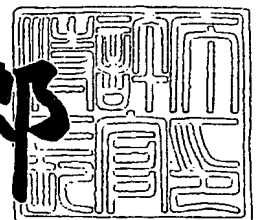
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3012514

【書類名】 特許願

【整理番号】 200201231

【提出日】 平成14年 1月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03C 3/00

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市長者 3 - 8 - 1 パラマウント硝子工業株式  
                          会社郡山工場内

    【氏名】 大滝 慶二

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市長者 3 - 8 - 1 パラマウント硝子工業株式  
                          会社郡山工場内

    【氏名】 依田 光司

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市長者 3 - 8 - 1 パラマウント硝子工業株式  
                          会社郡山工場内

    【氏名】 馬場 直子

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市長者 3 - 8 - 1 パラマウント硝子工業株式  
                          会社郡山工場内

    【氏名】 原田 能之

【特許出願人】

    【識別番号】 391048762

    【氏名又は名称】 パラマウント硝子工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100061790

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 市川 理吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100067415

【弁理士】

【氏名又は名称】 遠藤 達也

【選任した代理人】

【識別番号】 100089990

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064851

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機質繊維製造用硝子組成物、その製造方法及びその無機質繊維成型物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～12重量%と、 $\text{BaO}$  0～4重量%と、 $\text{SrO}$  0～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項2】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～12重量%と、 $\text{BaO}$  0～4.0重量%と、 $\text{SrO}$  0～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項3】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～12重量%と、 $\text{BaO}$  0.1～4.0重量%と、 $\text{SrO}$  0.1～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項4】  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.1～5重量%を含むことを特徴とする、請求項3に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項5】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～12重量%と、 $\text{BaO}$  0～4重量%と、 $\text{SrO}$  0～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含み、重量%で表した各成分の含有量で、

$$\text{KI} = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3) - 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$$

で求められるKI値が40以上であることを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項 6】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{BaO}$  0.1～4重量%と、 $\text{SrO}$  0.1～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項 7】 前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含むことを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項 8】 前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、8～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の無機質繊維製造用硝子組成物を溶融炉により溶融し、

繊維化装置において硝子繊維に細繊維化し、

形状安定、負荷特性付与のため接着剤（バインダー）を硝子繊維に吹き付け、

集綿装置、乾燥装置により所定密度、所定厚みに成型後、

切断加工することにより、無機質繊維成型物とする、

無機質繊維成型物の製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 の製造方法により製造された、無機質繊維成型物

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

### 【産業上の利用分野】

本発明は、無機質繊維製造用硝子組成物、並びに該硝子組成物により製造された無機質繊維成型物及びその製造方法に関する。

### 【0002】

### 【従来の技術】

ガラス繊維、グラスウール、セラミックウール、ロックウール等の無機質繊維より作られた断熱材等の無機質繊維成型物は広く使用されている。

近年、粉塵化した繊維が人に吸入されて肺内に蓄積すると、各種呼吸器疾患を起こす可能性があることがわかった。セラミックウール、ロックウール、グラスウール等の無機質繊維が呼吸器系疾患を招く原因は複雑であり、肺に吸入された無機質繊維が短期間で体液に吸収されれば、早期に体外に排出され、呼吸器系疾患の発病を抑制又は解消できる可能性がある。

従って、人の健康に対する影響を考えると、無機質繊維の体液中への溶解度を高めることにより、例えば無機質繊維の粉塵が肺中に吸収されても体液中へ溶解することで、有害作用を起こす前に体外排出されることが望ましい。具体的には、体液の代わりに生理学的塩類溶液（生理食塩水）等を用いて行われる溶解性試験における溶解度が高いものが望まれる。

#### 【 0 0 0 3 】

一方、ドイツ、EU等から危険物質規制の一部として溶解性試験に変えて無機質繊維の化学組成から計算式により発癌性指数として算出されるKI値(Krebs erzeugender Index)と呼ばれる指標値を使用し、体液溶解度の判断基準として模索され採用されてきている。KI値とは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、硼素等の各酸化物の含有量（重量％）の総計からアルミニウムの酸化物の含有量（重量％）の2倍を差し引いた値である。

このようにして得られたKI値が大きいと発癌性の恐れが無く、小さいと発癌性の恐れが高くなると評価され、更に詳細には、KI値が30未満だと、服用量少量でも発癌性有り、KI値が30～40だと、服用量多量の場合に発癌性有り、KI値が40以上だと、服用量多量でも発癌性無しと判断されている。但し、このKI値は、化学組成から計算した一つの評価であって、KI値が小さくとも、生理食塩水への溶解度（生物溶解性）が高ければ体外排出され易く、人体へ悪影響を与えない。とは言っても、KI値は、発癌性を示す一つの評価として重要視されている。

#### 【 0 0 0 4 】

また、グラスウール断熱材等の無機質繊維成型物を製造するための無機質繊維は、製造し易いことが望まれる。具体的には、製造される無機質繊維の性質、製造装置の耐久性等を考慮すると、硝子軟化点が低い方が好ましく、また、硝子粘性が低い方が好ましい。更には、設備上または操業の安定性等を考慮して液相温

度が低いことが望まれる。加えて、無機質繊維自体の化学的耐久性も求められるが、この化学的耐久性と生物溶解性とは互いに相反する性質のものである。

## 【0005】

更に、現在、大量のテレビ用ブラウン管硝子、コンピュータディスプレイ用ブラウン管又は液晶硝子廃棄物が出ており、これら廃棄物の処理が問題となるとともに、資源有効利用の観点からその再利用が望まれている。

また、上記無機質繊維及び成型物は大量に製造されることにより、その製造コストも安価であることが望まれる。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は生物溶解性が大きく人体に悪影響を及ぼさず、かつ無機質繊維及びその成型物の製造に適した硝子組成物を提供することを目的とする。換言すれば、本発明は、無機質繊維の化学的耐久性と生物溶解性という互いに相反する性質を考慮し、これら双方の性質を有する硝子組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、テレビ用ブラウン管硝子、コンピュータディスプレイ用ブラウン管又は液晶硝子廃棄物を利用して、人体に悪影響を及ぼさずかつ成型物製造に適した無機質繊維製造用の硝子組成物を、資源を有効に利用しつつ安価に提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明によれば、無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～12重量%と、 $\text{BaO}$  0～4重量%と、 $\text{SrO}$  0～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項2の発明によれば、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が必須、即ち、0.1～12重量%含まれることを除いて、請求項1と同じ組成を有する無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項3の発明によれば、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 及び $\text{SrO}$ が必須、即ち、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.1～12重



量%、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれることを除き、請求項1と同じ組成を有する無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。 $P_2O_5$ が必須、即ち、 $P_2O_5$ が0.1～5重量%含まれることが望ましい（請求項4）。

請求項5の発明によれば、 $B_2O_3$ が必須、即ち、0.1～12重量%含まれることを除いて、請求項1と同じ組成を有し、かつ重量%で表した各成分の含有量で、

$$KI = (Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO + B_2O_3) - 2 \times Al_2O_3$$

で求められるKI値が40以上であることを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項6の発明によれば、 $B_2O_3$ が含まれず、更に、BaO及びSrOが必須、即ち、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれることを除き、請求項1と同じ組成を有する無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

#### 【0008】

請求項7の発明によれば、前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含む無機質繊維製造用硝子組成物が提供され、請求項8の発明によれば、前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、8～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含む無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項9の発明によれば、上述の無機質繊維製造用硝子組成物を溶融炉により溶融し、繊維化装置において硝子繊維に細繊維化し、形状安定、負荷特性付与のため接着剤（バインダー）を硝子繊維に吹き付け、集綿装置、乾燥装置により所定密度、所定厚みに成型後、切断加工することにより、無機質繊維成型物とする、無機質繊維成型物の製造方法が提供される。また、該方法により製造された無機質繊維成型物が提供される（請求項10）。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

請求項1に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $SiO_2$ が52～72重量%と、 $Al_2O_3$ が3重量%未満と、MgOが0～7重量%と、CaOが7.5～9.5重量%と、 $B_2O_3$ が0～12重量%と、BaOが0～4重量%と、SrOが0～3.5重量%と、 $Na_2O$ が10～20.5重量%と、 $K_2O$ が0.5～4重量%と、 $P_2O_5$  0～5重量%とが含まれる。

請求項2に係る無機質繊維製造用硝子組成物においては、 $B_2O_3$ が0.1~12重量%含まれることを除き、請求項1に係る組成物と同じである。

請求項3（及び請求項4）に係る無機質繊維製造用硝子組成物においては、 $B_2O_3$ が0.1~12重量%、 $BaO$ が0.1~4.0重量%、 $SrO$ が0.1~3.5重量%含まれることを除き、請求項1に係る組成物と同じである。

請求項5に係る無機質繊維製造用硝子組成物においては、 $B_2O_3$ が0.1~12重量%含まれることを除き、組成に関しては請求項1に係る組成物と同じである（但し、請求項5に係る組成物はKI値が40以上）。

請求項6に係る無機質繊維製造用硝子組成物においては、 $B_2O_3$ が含まれず、 $BaO$ が0.1~4.0重量%、 $SrO$ が0.1~3.5重量%含まれることを除き、請求項1に係る組成物と同じである。

#### 【0010】

$SiO_2$ が52重量%未満だと、グラスウール製品とした時に化学的耐久性が必要以上に悪化してしまい、無機質繊維製造用の硝子組成物として不適切なためである。また、カレット原料においては $SiO_2$ の含有量が多く、カレット原料のみを用いた場合には一般的に言って $SiO_2$ は52重量%以上となる傾向にある。一方、 $SiO_2$ が75重量%を超えると、KI値が低く、また生理食塩水等への溶解度も低下してしまう。加えて、 $SiO_2$ が75重量%を超えると、硝子の軟化点が上がって溶け難くなり、硝子粘度が上昇して、無機質繊維への製造が難しくなってしまう。

#### 【0011】

$Al_2O_3$ が3重量%以上だと、該硝子組成物より製造された無機質繊維の化学的耐久性が必要以上に大きくなってしまい、このため生理食塩水等への溶解度が著しく低下してしまうためである。 $Al_2O_3$ は含まれていなくともよく、3重量%未満であれば含まれていても良い。

#### 【0012】

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $CaO$ が7.5~9.5重量%、 $MgO$ が0~7重量%含まれる。

$CaO$ が7.5重量%未満だと、生理食塩水等への溶解度が低くなってしまい、また液相温度は低くなるが、硝子粘度が高くなってしまって、無機質繊維製造用に適

さない。更に、CaO以外の原料の添加量が増加することとなり、コストアップに繋がってしまう。9.5重量%を超えると、液相温度が上昇してしまい、無機質繊維製造に適さなくなってしまう。

MgOは、硝子粘度及び液相温度の上昇を抑制するため、0.1重量%以上含まれるとこの作用、効果を生ずるが、硝子粘度の上昇の抑制は他成分の効果によっても得られるので、必ずしも含まれていなくとも良い。MgOが7重量%を超えると、硝子粘度が著しく高くなってしまい、無機質繊維製造に適さない。

#### 【 0 0 1 3 】

請求項1，2及び5に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、BaOが0～4重量%、SrOが0～3.5重量%含まれ、請求項3，4及び6に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれる。

BaOが含まれることにより、生物溶解性が高くなる。更に、BaO及びSrOが含まれることによって、硝子粘性の低減化及び硝子軟化点の低減化が図られ、無機質繊維の製造が容易となる。即ち、BaO及びSrOは、CaOの如く液相温度の上昇をもたらず、またMgOの如く硝子粘度の上昇をもたらず、無機質繊維の製造が容易となる。このような理由から、無機質繊維製造用硝子組成物には、BaO及びSrOが含まれることが好ましい。BaO及びSrOがそれぞれ0.1重量%以上含まれる（請求項3，6）ことにより、生物溶解性は高くなる。

但し、生物溶解性、硝子の粘性、軟化点、液相温度は、BaOの含有量のみによって決定されるものではなく、他成分の含有量等も関係するものであるから、必ず含有しなければならないというものではない（請求項1，2及び5）。

BaOが4重量%を超えると、生理食塩水等への溶解性は高くなるものの、化学的耐久性が悪化してしまい無機質繊維製造用には適さない。

SrOが3.5重量%を超えると、生理食塩水等への溶解性が低くなってしまう。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $\text{Na}_2\text{O}$ が10～20.5重量%、 $\text{K}_2\text{O}$ が0.5～4重量%含まれる。

$\text{Na}_2\text{O}$ が10重量%未満だと、生理食塩水等への溶解度が低くなってしまうからであり、また、他原料の添加量が増加することとなり、コストアップとなってしまう。

う。 $\text{Na}_2\text{O}$ が20.5重量%を超えると、生理食塩水等への溶解度は高くなるものの、化学的耐久性が悪化して無機質繊維には適さない。

$\text{K}_2\text{O}$ が0.5重量%未満だと、硝子粘性が上昇して硝子繊維化装置の操作性が悪くなり、4重量%を超えると、炉材への侵蝕が大きくなり、炉ライフが短くなってしまって補修費がかさみ無機質繊維の製造コストダウンとはならない。

$\text{P}_2\text{O}_5$ は、硝子の耐熱性を向上させるため、0.1重量%以上含まれるとこの作用、効果を生ずる（請求項4）が、耐熱性の向上は他成分の効果によっても得られるので、必ずしも含まれなくとも良い（請求項1～3及び5～6）。 $\text{P}_2\text{O}_5$ が5重量%を超えると、生物溶解度を低下させてしまい、また、必要以上に硝子軟化点が上昇してしまうため、繊維化が困難となってしまう。

#### 【0015】

請求項1に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0～12重量%含まれ、請求項2，3，4，5に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.1～12重量%含まれる。一方、請求項6に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が含まれない。

$\text{B}_2\text{O}_3$ は、生物溶解性を高める。従って、無機質繊維製造用硝子組成物には、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.1重量%以上含まれることが好ましい（請求項2，3，4，5）。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.1重量%以上含まれることにより、生物溶解性が高まる。

但し、生物溶解性は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有量のみによって決定されるものではなく、他成分の含有量等も関係するものであるから、必ず含有しなければならないというものではない（請求項1，6）。特に酸化ホウ素の原料となる硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は高価格であって、これを多く用いることは製造コストの高騰をもたらす。このため、本発明においては、生物溶解性を高め、かつ製造コストの低減化が図られている。

特に、請求項6に係る無機質繊維製造用硝子組成物においては、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が含まれず、 $\text{BaO}$ が必須となっており、高価格な酸化ホウ素に代えて $\text{BaO}$ を用いることによって、生物溶解性を高めることとなる。

$\text{B}_2\text{O}_3$ が12重量%を超えると、化学的耐久性が低下しかねず、また製造コストも上昇してしまう。

## 【0016】

本発明の無機質繊維製造用硝子組成物には、上記組成に加えて、更に酸化亜鉛、酸化リチウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、四酸化三鉄、酸化鉄、三酸化アンチモン、酸化鉛が含まれていてもよい。これら他成分は、無機質繊維製造用組成物より製造される無機質繊維及びその成型物の品質（還元率）を考慮したものである。

## 【0017】

上述のような組成を有する硝子組成物は、生物溶解性を有する。ここに、生物溶解性とは、人間の体液へ溶解することを意味したものであって、無機質繊維の生理食塩水への溶解度を以て測定される。無機質繊維の生理食塩水への溶解度が高ければ、人体の体液中へ溶解し易くなり、無機質繊維粉塵が肺中に吸収されたとしても、体液に溶解することによって、有害作用を起こす前に体外排出されることとなる。

KI値は、硝子の組成から算出した生物溶解性の基準の一つであるが、硝子は多種類の酸化物を含むものであって、各酸化物の相互作用も関係することとなるので、KI値と生理食塩水への溶解度とは必ずしも比例関係に無い。そこで、人体への有害性を防ぐために、本発明では主に無機質繊維の生理食塩水への溶解度を考慮することとする。

人体への有害性を考慮すると、生物溶解性は高ければ高い程好ましいものであるが、逆に生物溶解性が高いということは化学的安定性を欠くことを意味し、生物溶解性の高過ぎる硝子組成物より製造した無機質繊維及びその成型物は、耐久性を損ねることとならざるを得ない。

以上、人体への有害性及び無機質繊維及びその成型物の耐久性と言う相反する性質を考慮して本発明がなされた。生物溶解性、すなわち、生理食塩水への無機質繊維の溶解度は、ガラス組成によっても全く異なる値を示すので一概には言えないが、最低4.5重量%以上であることが必要である。 $B_2O_3$ を含まないガラス組成の場合（請求項6に係る発明の場合）には4.5重量%以上、更に好ましくは5.59重量%以上が好ましく、 $B_2O_3$ を含むガラス組成の場合（請求項2, 3, 4, 5に係る発明の場合）、7重量%以上が好ましい。

## 【0018】

上述のような組成を有する硝子組成物の原料としては、オールカレット原料でもよく、カレット原料にバッチ原料（長石、ドロマイト、ソーダ灰、硼砂等）を配合してもよい。

カレットとしては、板硝子カレットや瓶硝子カレットがあり、また食器や工芸用硝子カレットを混合してもよい。更に、ブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレットを用いることが好ましい（請求項7）。ここに言うブラウン管硝子とは、テレビ受像器用に限られるものではなく、パソコンディスプレイ用ブラウン管硝子等であってもよい。また、ここに言う液晶硝子とは、テレビ受像器用に限られるものではなく、パソコンディスプレイ用液晶硝子等であってもよい。これらブラウン管硝子、液晶硝子には、酸化バリウムBaO、酸化ストロンチウムSrOが含まれており、これら成分が硝子軟化点の低下、硝子粘性の低下、液相温度の上昇防止を図ることとなる。

## 【0019】

請求項7の発明によれば、上述の硝子組成物の原料中には、ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットが0～50重量%含まれる。50重量%を超えると、これらカレットに含まれているSrOが多くなってしまい、硝子の化学的耐久性が増加し過ぎて、生物溶解性が小さくなってしまうからである。

更に、請求項8の発明によれば、上述の硝子組成物の原料中には、ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットが8～50重量%含まれる。8重量%未満だと、硝子組成物の原材料中に必要とされるBaO、SrOの量を十分に確保することができないことがある。但し、不十分であっても、バッチ原料にて必要量を確保することが可能であるが、製造コストの上昇をもたらす。

ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子としては、主に平均粒度5～60mmのカレットを使用するが、本発明は、5mm未満又は60mmを超えるものを排除するものではない。

このようにブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットを用いることによって、これら資源を有効に再利用できるとともに、本発明の硝子組成物、無機質繊維及びその成型物の製造コストを大幅に低減することが可能となる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明による硝子組成物の調合方法としては、以下の方法を用いることができる。各原料（即ち、板硝子カレット、瓶硝子カレット、バッチ原料、必要ならばブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレット）を、コンベアや空気輸送によって個別サイロ・貯蔵タンクに搬送、貯蔵しておく。各個別サイロ・貯蔵タンクに貯蔵された原料（カレット又はバッチ原料）を、計量器により規定量量りとり、空気輸送によって混合サイロに搬送する。混合サイロにおいてこれら原料を混合し、硝子組成物の調合が行われる。このようにして調合された硝子組成物を、硝子溶融炉手前に配置された炉投入用サイロに搬入する。

## 【 0 0 2 1 】

上記無機質繊維製造用硝子組成物を用いて、ガラス繊維、グラスウール、ロックウール等を製造することができ、特にグラスウールを製造する場合には、遠心法、火炎法等公知の方法を用いることができる。

## 【 0 0 2 2 】

更に、上記無機質繊維、特にグラスウールを用いて、断熱材、吸音材として利用される無機質繊維成型物、特にグラスウール成型物を製造することができる。

グラスウール成型物を製造するにあたっては、その形状を保持し、また負荷特性を与えるために、バインダー接着剤として、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤を用いることが好ましいが、その他の熱硬化性樹脂、エポキシ、メラミン等を使用することも可能である。

このバインダー接着剤は、付着率約 5 % で、細繊維化された溶融硝子に吹き付けられる。バインダー接着剤の吹き付け方法は、公知の方法を用いることができる。

## 【 0 0 2 3 】

グラスウール成型物の密度は、断熱材、吸音材として利用される場合に求められる性質によることとなるが、通常、 $7 \sim 30.0 \text{ Kg/m}^3$  とする。

また、グラスウール成型物の大きさとしては、通常、厚みは 12 ~ 300 mm、幅 260 ~ 1100 mm、長さ 605 ~ 22000 mm とされるが、本発明は、これら数値に限定されるものではない。

このようにして得られたグラスウール成型物の表面には、必要に応じて外被材を貼り付けることが可能である。外被材としては、ガラスクロス、塩化ビニル、有機不織布等公知のものをを用いることができ、外被材は、ホットメルト系接着剤、有機溶剤等公知の方法により接着することが可能である。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### 実施例1

実施例1は、請求項1～4に係るものであるが、請求項5及び6には含まれない。

板及び瓶カレット原料67.5重量%とテレビ用ブラウン管硝子カレット10重量%と液晶ガラスカレット10重量%とバッチ原料12.5重量%とを配合し、攪拌、混合、溶融し、表1の硝子組成物を得た。カレット平均粒度は、5～60mmであった。

冷却後の硝子組成物を180ミクロン以下の大きさに粉碎し、この粉碎硝子を1gとって三角フラスコに入れ、生理食塩水150mlを注ぎ、40±1℃の温水浴中にて50時間放置した。その後濾過をし、残留物を秤量し、減量分を算出して溶解度として求めた。結果を表1に示す。

#### 【0025】

上述のようにして得られた硝子組成物を溶融し、遠心法繊維化装置によって溶融硝子を多数の孔から流出させ、細繊維化し、グラスウールを得た。この時のガラス溶融時の粘度、軟化点及び液相温度を表1に示す。粘度とは、ガラスが10000ポイズの粘度を呈する時の温度として示してある。

#### 【0026】

上述のようにして得られたグラスウールからグラスウール成型品及びグラスウール断熱材を得た。上述のようにして得られたグラスウールに、形状安定、負荷特性付与のために、フェノール系接着剤（バインダー）を付着率5%で付着させた。バインダー付着のグラスウールを集綿装置で集綿、乾燥させ、10kg/m<sup>3</sup> × 50mm × 430mm × 1370mmに切断して、グラスウール成型品を得た。

このようにして得られたグラスウール成型品の上面に、外被材としてアルミ蒸着ポリエチレンフィルムをホットメルト系接着剤によって貼り、グラスウール断



熱材を得た。

上述のようにして得られたグラスウール断熱材を、体積で87%に圧縮し、圧縮保持後1ヶ月及び3ヶ月を経過した後に、復元率を測定した。復元率は、圧縮状態から圧縮力を外し、4時間後のグラスウール断熱材の厚さを測定して求めた。結果を表1に示す。

#### 【0027】

##### 比較例1

原料として、板及び瓶硝子カレット70重量%とバッチ原料30重量%とを用いて表1に示した組成を得た以外は、実施例1と同じ方法により、ガラス組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表1に示す。

#### 【0028】

実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1は、テレビ用ブラウン管硝子カレットと液晶硝子カレットとを配合したものであって、表1より明らかなように、酸化アルミニウムの含有量が少なく、ブラウン管硝子及び液晶硝子に含まれるBaO及びSrOが含まれることとなっている。

実施例1の硝子組成物の溶解度は、比較例1の硝子組成物の溶解度に対して約33%増となり、生物溶解性が非常に向上した。

また、粘度は40℃、軟化点は35℃と大幅に改良することができ、繊維化作業を容易にした。

#### 【0029】

##### 実施例2

実施例2は、請求項1～4に係るものであるが、請求項5及び6には含まれない。

原料として、板及び瓶硝子カレット62重量%とブラウン管硝子カレット21重量%とバッチ原料17重量%とを用いて表1に示した組成を得た以外は、実施例1と同じ方法により、硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表1に示す。

#### 【0030】

実施例2の溶解度は、比較例1に対して大幅に改良された。

## 【 0 0 3 1 】

## 実施例 3

実施例 3 は、請求項 1 ～ 4 に係るものであるが、請求項 5 及び 6 には含まれない。

原料として、板及び瓶硝子カレット 72.7 重量%とブラウン管硝子カレット 1 0 重量%とバッチ原料 17.3 重量%とを用いて表 1 に示した組成を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 2 】

実施例 3 の溶解度は、比較例 1 に対して改良された。

実施例 3 におけるグラスウール製造時、10000 ポイズにおける温度は 925℃であり、液相温度は 915℃と低く、繊維化作業が容易となった。即ち、実施例 3 の硝子組成物が、無機質繊維製造に適していることがわかった。

更に、実施例 3 の硝子組成物より製造したグラスウール断熱材の復元率は、1 ヶ月後 120%、3 ヶ月後 116% となり、比較例 1 の 1 ヶ月後 118%、3 ヶ月後 112% に対して大幅に良くなっている。復元率は、梱包品を開梱したときに復元する製品の厚さに大きな影響を及ぼし、また、開梱後の製品の触感、柔軟性（弾力）に大きな影響を与えるものである。実施例 3 の硝子組成物により製造したグラスウール断熱材の品質が大幅に改良されており、実施例 3 の硝子組成物は、無機質繊維成型物に非常に適していることがわかった。

## 【 0 0 3 3 】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3
原材料(重量%)				
板／瓶硝子カレット	67.5	70.0	62.0	72.7
ブラウン管硝子カレット	10.0	0	21.0	10.0
液晶硝子カレット	10.0	0	0	0
バッチ原料	12.5	30.0	17.0	17.3
ガラス組成(重量%)				
SiO <sub>2</sub>	58.32	62.61	59.49	62.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	4.03	2.08	2.69
CaO	8.01	7.33	8.80	7.79
MgO	3.35	2.67	1.95	1.13
Na <sub>2</sub> O	17.41	14.77	15.28	14.64
K <sub>2</sub> O	1.17	2.45	2.09	1.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.475	0.725	0.466	0.153
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.64	4.71	0.89	4.34
BaO	2.38	0	2.21	0.95
SrO	1.68	0	2.01	1.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.35	0	1.01	1.18
その他	0.535	0.705	0.724	1.227
KI値	29.60	23.87	28.35	25.35
溶解度(重量%)	7.591	5.717	6.676	6.450
粘度(℃)	885	925	905	925
軟化点(℃)	615	650	630	650
液相温度(℃)	915	915	910	915
製品還元率				
1ヶ月後	117%	118%	118%	120%
3ヶ月後	111%	112%	112%	116%

【0034】

## 実施例 4

実施例 4 は、請求項 1 及び 6 に係るものであるが、請求項 2～5 には含まれない。

原料として、板及び瓶硝子カレット 90 重量%とブラウン管硝子カレット 10

重量%とを用いて表2に示した組成を得た以外は、実施例1と同じ方法により、硝子組成物、ガラスウール、ガラスウール断熱材を得た。結果を表2に示す。

尚、実施例4及び後述の比較例2の硝子組成物には、 $B_2O_3$ が含まれず、従ってそのKI値は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの各酸化物の含有量（重量%）の総計からアルミニウムの酸化物の含有量（重量%）の2倍を差し引くことによって求められる。

#### 【0035】

##### 比較例2

この比較例2は、実施例4との比較において、 $BaO$ 及び $SrO$ が含まれた場合に生物溶解性が改良されることを示すためのものであり、請求項2～6には含まれないが、請求項1には含まれるものである。

原料として、板及び瓶硝子カレット100重量%を用いて表2に示した組成を得た以外は、実施例1と同じ方法により、硝子組成物、ガラスウール、ガラスウール断熱材を得た。結果を表2に示す。

#### 【0036】

【表 2】

	実施例 4	比較例 2
原材料(重量%)		
板／瓶硝子カレット	90.0	100.0
ブラウン管硝子カレット	10.0	
ガラス組成(重量%)		
SiO <sub>2</sub>	70.23	70.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	1.76
CaO	8.38	8.84
MgO	2.75	2.92
Na <sub>2</sub> O	13.52	13.98
K <sub>2</sub> O	1.21	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.747	0.881
BaO	0.45	
SrO	0.46	
その他	0.533	0.659
KI値	22.87	22.90
溶解度(重量%)	5.591	5.578
粘度(℃)	1034	1035
軟化点(℃)	725	725
液相温度(℃)	1010	1040
製品復元率		
1ヶ月後	118%	117%
3ヶ月後	116%	115%

## 【0037】

実施例 4 及び比較例 2 は、共に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれず、このため、生物溶解性は、実施例 1～3 及び比較例 1 に比較して低いものとなっている。しかしながら、実施例 4 と比較例 2 とを比較するに、生物溶解性が改良されていることが判る。これは、ブラウン管硝子中に含まれる酸化バリウムによるためと思われる。

## 【0038】

更に重要なことには、比較例 2 に比較して実施例 4 の液相温度は 30℃ も低下しており、無機質繊維製造（繊維化）の作業性が非常に改良されたことがわかる。

これは、ブラウン管硝子中の酸化バリウムによる影響と思われ、酸化バリウムの液相温度上昇防止効果によるものと思われる。

また、グラスウール製造時において、比較例 2 の粘度は1035℃において10000ポイズとなっているが、比較例 2 の液相温度はそれよりも高い1040℃であり、ガラスの液相温度が高く、繊維化作業が困難であった。これに対して、実施例 4 の粘度は、1034℃において10000ポイズと比較例 2 と同様であるが、液相温度が1010℃と低く、繊維化作業は容易となった。即ち、実施例 4 の硝子組成物は、比較例 2 の硝子組成物に比較して、無機質繊維製造に適していることがわかった。

実施例 4 の硝子組成物より製造したグラスウール断熱材の復元率は、比較例 2 のものよりも良く、品質が向上している。これは、ブラウン管硝子中に含まれる酸化ストロンチウムの影響によるものと思われ、酸化アルミニウムのような耐久性の向上も図れる。

また、実施例 4 の硝子組成物は、実施例 1～3 とは異なり、 $B_2O_3$ を全く含有していないが、復元率は他の実施例と略同じ数値で機械的耐久性は良好であり、無機質繊維成型物として好ましいものであることが確認された。

#### 【0039】

##### 実施例 5～7

実施例 5 は、請求項 1～5 に係るものであるが、請求項 6 の発明には含まれない。実施例 6 は、請求項 1～3 及び 5 に係るものであるが、請求項 4 及び 6 の発明には含まれない。実施例 7 は、請求項 1, 2, 5 に係るものであるが、請求項 4 及び 6 の発明には含まれない。

板硝子カレット及び瓶硝子カレット57.0重量%とブラウン管硝子カレット10.6重量%とバッチ原料32.4重量%とを（実施例 5）、板硝子カレット及び瓶硝子カレット56.0重量%と液晶硝子カレット12.0重量%とバッチ原料32.0重量%とを（実施例 6）、板硝子カレット及び瓶硝子カレット59重量%とバッチ原料41重量%（実施例 7）とを、それぞれ配合、攪拌、混合し、表 3 に示す組成を有する硝子組成物を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、グラスウール及びグラスウール成型品を得、各データを測定した。

#### 【0040】

【表 3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
原材料(重量%)			
板／瓶硝子カレット	57.0	56.0	59.0
ブラウン管硝子カレット	10.6		
液晶硝子カレット		12.0	
バッチ原料	32.4	32.0	41.0
ガラス組成(重量%)			
SiO <sub>2</sub>	52.35	53.49	56.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30	1.50	1.05
CaO	8.80	9.10	9.00
MgO	2.07	3.40	2.06
Na <sub>2</sub> O	18.80	19.20	19.34
K <sub>2</sub> O	1.45	0.51	0.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.122	0.613	0.126
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.50	10.50	11.00
BaO	1.09	0.33	0
SrO	1.50	0.20	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.15	0	0
その他	0.868	1.157	0.724
KI値	40.11	40.04	40.00
溶解度(重量%)	25.097	25.033	24.913
粘度(℃)	835	835	830
軟化点(℃)	565	565	560
液相温度(℃)	913	915	920
製品還元率			
1ヶ月後	116%	115%	115%
3ヶ月後	111%	111%	111%

【0041】

実施例 5～7 の何れも、溶解度は非常に高いものであった。尚、溶解度が非常に高くなったことより、化学的耐久性が低くなるが、実施例 5 及び 6 においては、SrO が含有されており、これが化学的耐久性の低下を抑制している。

尚、実施例 5 及び 6 は、ブラウン管硝子カレット又は液晶硝子カレットを含む

原料を用いたのに対して、実施例 7 は、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットを含まない。実施例 5～7 は、溶解度のみならず、軟化点、液相温度、溶解度、製品復元率とも近似した値を示したが、上述のように、ブラウン管硝子又は液晶硝子カレットを用いたことより、実施例 5、6 の硝子組成物製造コストは、実施例 7 の硝子組成物製造コストの約 3 分の 2 となった。即ち、ブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレットを用いることにより、大幅な製造コストダウンを図ることが可能であることが、これら実施例より明らかとなった。また、実施例 5～7 の溶解度は非常に高いものであるが、実施例 1～4 に比較して約 20% ものコスト高となる。

【 0 0 4 2 】

## 【発明の効果】

請求項 1 の発明によれば、請求項 1 において特定された成分含有量としたので、生物溶解性が改良され、かつ化学的耐久性も確保され、また、硝子粘性、硝子軟化点、液相温度の低減化が図られ無機質繊維を製造し易くし、更には製造コストの低減化が図られた無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項 2 の発明によれば、請求項 1 の発明の効果に加えて、生物溶解性を高める  $B_2O_3$  の含有を必須としたので、生物溶解性が高い無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項 3 の発明によれば、 $B_2O_3$  のみならず  $BaO$ 、 $SrO$  をも必須としたので、請求項 1 及び 2 の発明の効果に加えて、液相温度、硝子軟化点、硝子粘度の低減化がもたらされ、無機質繊維を製造し易い無機質繊維製造用硝子組成物が提供されることとなる。また、 $BaO$  が必須とされているので、生物溶解性も高くなる。

請求項 4 の発明によれば、 $P_2O_5$  を必須としたので、請求項 1～3 の発明に加えて、硝子の耐熱性の向上を図ることができる。

請求項 5 の発明によれば、 $B_2O_3$  が必須とされ更に  $KI$  値が 40 以上を有しているので、請求項 1 及び 2 の発明の効果に加えて、極めて高い生物溶解性を有する無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

請求項 6 の発明によれば、 $B_2O_3$  は含まれなくとも、 $BaO$  及び  $SrO$  を必須としたので、請求項 1 の発明の効果に加えて、液相温度、硝子軟化点、硝子粘度の低減化



がもたらされ、無機質繊維を製造し易い無機質繊維製造用硝子組成物が提供されることとなる。また、BaOが必須とされているので、生物溶解性も高くなる。

## 【 0 0 4 3 】

請求項 7 の発明によれば、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットの資源の有効活用が図られるのに加えて、これらに含まれるBaO、SrOにより請求項 1 ～ 6 の硝子組成物を容易に得ることができる。

請求項 8 の発明によれば、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットを用いることとしたので、製造コストの低減化が図られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 生物溶解性（生理食塩水への溶解度）を改良するとともに、無機質繊維及びその成型物を製造するのに適した硝子組成物を提供する。

【構成】 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 $\text{SiO}_2$  52～72重量%と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3重量%未満と、 $\text{MgO}$  0～7重量%と、 $\text{CaO}$  7.5～9.5重量%と、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～12重量%と、 $\text{BaO}$  0～4重量%と、 $\text{SrO}$  0～3.5重量%と、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～20.5重量%と、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～4.0重量%と、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。該無機質繊維製造用硝子組成物の原材料には、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子が含まれる。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391048762]

1. 変更年月日 1991年 7月15日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 福島県郡山市長者3丁目8番1号  
氏 名 パラマウント硝子工業株式会社